

28. 9. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 11 NOV 2004
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年10月 9日
Date of Application:

出願番号 特願2003-350281
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP2003-350281]

出願人 出光興産株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 IP11603
【提出日】 平成15年10月 9日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08F210/00
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1
 【氏名】 油谷 亮
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1
 【氏名】 世良 正憲
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1
 【氏名】 南 裕
【特許出願人】
 【識別番号】 000183657
 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【選任した代理人】
 【識別番号】 100081765
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 東平 正道
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003171
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0000936
 【包括委任状番号】 0000758

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

炭素数 10 以上の高級 α -オレフィン一種以上を、又は炭素数 10 以上の高級 α -オレフィン一種以上と他のオレフィン一種以上とを重合して得られ、下記（1）及び（2）を満足する高級 α -オレフィン重合体に、極性化合物又はハロゲン化合物を導入して反応させることにより得られる極性基含有高級オレフィン重合体。

（1）炭素数 10 以上の高級 α -オレフィン単位含有量が 50 モル% 以上

（2）広角 X 線散乱強度分布における、 $15 \text{ deg} < 2\theta < 30 \text{ deg}$ に観測される側鎖結晶化に由来する、单一のピーク X1 が観測される

【請求項 2】

前記高級 α -オレフィン重合体に、極性化合物又はハロゲン化合物と、分解剤とを導入して反応させることにより得られる請求項 1 に記載の極性基含有高級オレフィン重合体。

【請求項 3】

下記（3）及び（4）を満足する請求項 1 に記載の極性基含有高級オレフィン重合体。

（3）ゲルパーキュロマトグラフ（G P C）法により測定したポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) が 1,000 ~ 100,000 の範囲にあり、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.5 以上

（4）極性基含有量又はハロゲン含有量が 0.01 ~ 70 重量%

【請求項 4】

下記（3）及び（4'）を満足する請求項 1 に記載の極性基含有高級オレフィン重合体

（3）ゲルパーキュロマトグラフ（G P C）法により測定したポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) が 1,000 ~ 100,000 の範囲にあり、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.5 以上

（4'）塩素原子含有量が 0.01 ~ 70 重量%

【請求項 5】

下記（5）及び（6）を満足する請求項 1 に記載の極性基含有高級オレフィン重合体。

（5）重合体濃度 10 ~ 20 重量% にて 30 °C のアセトン / ヘプタン (30 / 50 (体積比)) への溶解性が 99 重量% 以上

（6）ぬれ張力試験の表面張力が 300 ~ 400 $\mu\text{N}/\text{cm}$

【請求項 6】

炭素数 10 以上の高級 α -オレフィン一種以上を、又は炭素数 10 以上の高級 α -オレフィン一種以上と他のオレフィン一種以上とを重合して、下記（1）及び（2）を満足する高級 α -オレフィン重合体を得た後、極性化合物又はハロゲン化合物を導入して反応させる極性基含有高級オレフィン重合体の製造方法。

（1）炭素数 10 以上の高級 α -オレフィン単位含有量が 50 モル% 以上

（2）広角 X 線散乱強度分布における、 $15 \text{ deg} < 2\theta < 30 \text{ deg}$ に観測される側鎖結晶化に由来する、单一のピーク X1 が観測される

【請求項 7】

前記高級 α -オレフィン重合体を得た後、極性化合物又はハロゲン化合物と、分解剤とを導入して反応させる請求項 6 に記載の極性基含有高級オレフィン重合体の製造方法。

【請求項 8】

前記極性化合物が、無水マレイン酸、アクリル酸及びアクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも一種である請求項 6 に記載の極性基含有高級オレフィン重合体の製造方法

。

【請求項 9】

前記ハロゲン化合物が、塩素又は塩素含有化合物の中から選ばれる少なくとも一種である請求項 6 に記載の極性基含有高級オレフィン重合体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】極性基含有高級オレフィン重合体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、極性基含有高級オレフィン重合体及びその製造方法に関し、特に、高級オレフィン重合体の相溶性、混合性、接着性を向上させた極性基含有高級オレフィン重合体及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィンを極性化して得られる樹脂は、各種樹脂との相溶性が改良されることから、工業的に広く利用されている。ポリオレフィンを改質する手法は、種々知られており、有機酸を用いる手法とハロゲン化物を用いる手法に大別される。例えば、有機酸を用いて改質したポリオレフィン樹脂は、各種樹脂の改質剤や接着性付与剤などとしての用途に利用されている。また、ハロゲン、特に塩素を用いて改質した樹脂も有機溶剤に溶解する上に優れた性質を持っていることから工業的に生産され多方面で使用されている。中でも、塩素含有量の高いものは耐候性が優れることから屋外建造物の防食塗料として使われ、塩素含有量の低いものはポリオレフィンに付着することからポリオレフィンフィルム用インキやポリオレフィン成型体の塗装用プライマー等に使われている。

前記有機酸で改質する手法は、ラジカル開始剤である分解剤と有機酸を用いる手法が一般的に用いられている（例えば、特願2002-43543）。また、ハロゲン化物による改質も、適当な分解剤と塩素ガス、あるいは塩素化物を用いる手法が知られている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特願2003-319652）。

一方、高級オレフィン重合体は、従来の不均一系触媒を用いた場合、融点が高くなる、あるいは、融点が2つ以上あるなどが示されている。しかしながら、構造に特徴を持たせたメタセン系触媒を用いることで均質な高級 α -オレフィン重合体を調製できることが開示されている（例えば、特願2003-30716）。

しかしながら、この高級 α -オレフィン重合体は、その低い極性のため、極性基材との接着性、あるいは極性材料との相溶性、無機材料との混合性等が充分とはいえず、その改良が望まれていた。

【0003】

【特許文献1】特公昭36-4745号公報

【特許文献2】特開昭48-8856号公報

【特許文献3】特開昭46-737号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、前記の課題を解決するためなされたもので、高級オレフィン重合体の相溶性、混合性、接着性を向上させた極性基含有高級オレフィン重合体及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、高級オレフィンを重合した後、極性化合物又はハロゲン化合物を導入して反応させることにより上記の目的を達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、炭素数10以上の高級 α -オレフィン一種以上を、又は炭素数10以上の高級 α -オレフィン一種以上と他のオレフィン一種以上とを重合して得られ、下記(1)及び(2)を満足する高級 α -オレフィン重合体に、極性化合物又はハロゲン化合物を導入して反応させることにより得られる極性基含有高級オレフィン重合体、並びに炭素数10以上の高級 α -オレフィン一種以上を、又は炭素数10以上の高級 α -オレ

イン一種以上と他のオレフィン一種以上とを重合して、下記（1）及び（2）を満足する高級 α -オレフィン重合体を得た後、極性化合物又はハロゲン化合物を導入して反応させる極性基含有高級オレフィン重合体の製造方法を提供するものである。

（1）炭素数10以上の高級 α -オレフィン単位含有量が50モル%以上

（2）広角X線散乱強度分布における、 $15\text{deg} < 2\theta < 30\text{deg}$ に観測される側鎖結晶化に由来する、单一のピークX1が観測される

【発明の効果】

【0007】

本発明の製造方法により得られる極性基含有高級オレフィン重合体は、極性が高いため、高い相溶性、混合性、接着性を有している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の極性基含有高級オレフィン重合体は、炭素数10以上の高級 α -オレフィン一種以上を、又は炭素数10以上の高級 α -オレフィン一種以上と他のオレフィン一種以上とを重合して、高級 α -オレフィン重合体を得た後、極性化合物又はハロゲン化合物を導入して反応させて得られたものである。

【0009】

前記炭素数10以上の高級 α -オレフィンとしては、炭素数10～35の α -オレフィンが好ましく、例えば、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセンなどが挙げられ、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

この高級 α -オレフィンの炭素数が10以上であるため、重合して得られる高級 α -オレフィン重合体は、結晶性が高く、ベタツキもなく強度が向上する。

また、この高級 α -オレフィンの炭素数が35以下であると、得られる高級 α -オレフィン重合体は、未反応モノマーが少なく、融解、結晶化の温度域が狭い均一な組成となる。

【0010】

また、前記炭素数10以上の高級 α -オレフィンと共に重合させる他のオレフィンとしては、炭素数2～30のオレフィンを用いると好ましく、 α -オレフィンが好ましい。

この α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ペンテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセンなどが挙げられ、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

【0011】

前記炭素数10以上の高級 α -オレフィン一種以上を、又は前記炭素数10以上の高級 α -オレフィン一種以上と前記他のオレフィン一種以上とを重合して得られた高級 α -オレフィン重合体は、下記（1）及び（2）を満足するものである。

（1）炭素数10以上の高級 α -オレフィン単位含有量が50モル%以上

（2）広角X線散乱強度分布における、 $15\text{deg} < 2\theta < 30\text{deg}$ に観測される側鎖結晶化に由来する、单一のピークX1が観測される

前記（1）において、高級 α -オレフィン単位の含有量は、好ましくは70～100モル%、さらに好ましくは85～100モル%である。特に、炭素数10以上の高級 α -オレフィンのみからなる重合体が好ましい。

炭素数10以上の高級 α -オレフィン単位の含有量が50モル%以上であると、結晶性の重合体が得られ、且つ融点が低いため各種物質、例えば、溶剤、油、アスファルト、潤滑油等との相溶性が向上する。

【0012】

前記(2)に記載したように、広角X線散乱強度分布において、側鎖結晶化に由来するピークが観測されることにより、得られる重合体のベタツキが無く、十分な強度を有する。

また、側鎖結晶化に由来するピークが単一であるため、ベタツキが無く、十分な強度を有し、貯蔵性、2次加工性も良好である。

なお、広角X線散乱強度分布は、例えば、以下の様にして測定できる。

理学電機社製対陰極型ロータフレックスRU-200を用い、30kV, 100mA出力のCuK α 線(波長=1.54Å)の単色光を1.5mmのピンホールでコリメーションし、位置敏感型比例計数管を用い、露光時間1分で広角X線散乱(WAXS)強度分布を測定する。

【0013】

本発明の極性基含有高級オレフィン重合体における極性基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、エステル基、カルボキシル基及びそれらの誘導体等が挙げられ、塩素原子、エステル基、カルボキシル基、及びカルボキシル基誘導体が好みしい。

また、本発明の極性基含有高級オレフィン重合体は、下記(3)及び(4)を満足すると好ましい。

(3) ゲルパーミエイションクロマトグラフ(GPC)法により測定したポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が1,000~100,000の範囲にあり、分子量分布(Mw/Mn)が1.5以上

(4) 極性基含有量又はハロゲン含有量が0.01~70重量%

【0014】

前記(3)において、さらに好みしくは、Mwが3,000~80,000の範囲にあり、Mw/Mnが1.7~5.0の範囲である。Mwが1,000以上であると、極性基含有高級オレフィン重合体の強度が向上し、Mwが100,000以下であると、成形及び混練が容易となる。

Mw/Mnが5.0以下であると、極性基含有高級オレフィン重合体の組成分布が狭く、表面特性が良好で、ベタツキがなく、強度向上につながる。

尚、Mw/Mnは、GPC法により、例えば、下記の装置及び条件で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量Mw及び数平均分子量Mnより算出した値である。

GPC測定装置

カラム	: TOSO GMHHR-H (S) HT
検出器	: 液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 150C

測定条件

溶媒	: 1, 2, 4-トリクロロベンゼン
測定温度	: 145°C
流速	: 1.0ミリリットル/分
試料濃度	: 2.2mg/ミリリットル
注入量	: 160マイクロリットル
検量線	: Universal Calibration
解析プログラム	: HT-GPC (Ver. 1.0)

【0015】

前記(4)において、さらに好みしくは、極性基含有量又はハロゲン含有量が0.1~70重量%であり、最も好みしくは、0.1~50重量%である。

また、塩素原子含有量が0.01~70重量%であると好みしい。

【0016】

さらに、本発明の極性基含有高級オレフィン重合体は、下記(5)及び(6)を満足すると好みしい。

(5) 重合体濃度10~20重量%にて30°Cのアセトン/ヘプタン(30/50(体積

比)) への溶解性が 9.9 重量% 以上

(6) ぬれ張力試験の表面張力が 300 ~ 400 $\mu\text{N}/\text{cm}$

前記 (5) において、さらに好ましくは、溶解性が 9.9.5 重量% 以上である。

前記 (6) において、さらに好ましくは、ぬれ張力試験の表面張力が 320 ~ 400 $\mu\text{N}/\text{cm}$ である。

【0017】

さらに、本発明の極性基含有高級オレフィン重合体は、下記 (7) を満足すると好ましい。

(7) 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、前記極性基含有高級オレフィン重合体を窒素雰囲気下 190°C で 5 分間保持した後、-10°C まで 5°C/分で降温させ、-10°C で 5 分間保持後、190°C まで 10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測される融点 (T_m) が 20 ~ 100°C の範囲

このような融点 (T_m) 範囲を持つ極性基含有高級オレフィン重合体は、常温でベタツキが発生し難く、貯蔵性や二次加工性に優れたものとなると共に、低温で均一に溶融するため加工性に優れたものとなる。

【0018】

また、本発明の極性基含有高級オレフィン重合体は、DSC を用いることにより得られた融解吸熱カーブから観測される半値幅 (W_m) が 10°C 以下であることが好ましくさらに好ましくは 6°C 以下、特に好ましくは 2 ~ 4°C である。

半値幅 (W_m) とは、DSC にて融点 (T_m) を測定した際の吸熱ピークの 50% 高さにおけるピーク幅を言い、 W_m が小さいほど、均一な結晶が形成されていることを意味し、材料の均一性を示している。また、 W_m が 10°C 以下であると、重合体の融解挙動が迅速であることを示す。

例えば、極性基含有高級オレフィン重合体を温度感応性の粘着剤の主材料として用いた場合、粘着-非粘着のスイッチ温度域が狭くなるため、粘着力が温度の急激な変化に対応することができ、温度感応性の向上につながり好ましい。

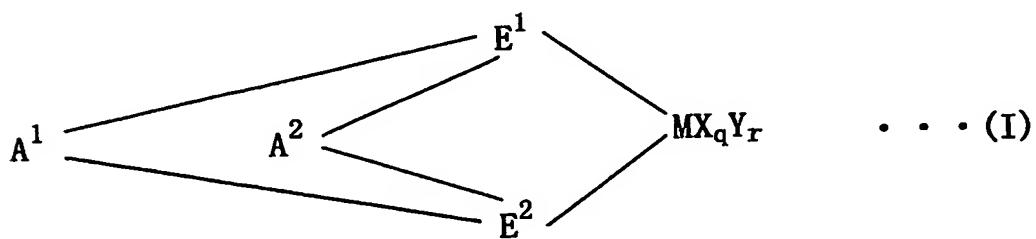
【0019】

本発明において、炭素数 10 以上の高級 α -オレフィン一種以上を、又は炭素数 10 以上の高級 α -オレフィン一種以上と他のオレフィン一種以上とを重合して、高級 α -オレフィン重合体を得る工程は、この重合体が得られればその方法は特に限定されないが、例えば、以下に示すメタロセン系触媒を用いて製造することができ、その中でも特に、アイソタクチックポリマーを合成できる、C₂対称及び、C₁対称の遷移金属化合物を用いることが好ましい。

すなわち、(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) (B-1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (B-2) アルミニノキサンから選ばれる少なくとも一種類の成分を含有する重合用触媒の存在下、炭素数 10 以上の高級 α -オレフィン一種以上を、又は炭素数 10 以上の高級 α -オレフィン一種以上と他のオレフィン一種以上とを重合させる方法である。

【0020】

【化1】



【0021】

[式中、M は周期律表第 3 ~ 10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹ 及び E²

はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスファイト基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なっていてもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっていてもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。

Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっていてもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。qは1～5の整数で[(Mの原子価)-2]を示し、rは0～3の整数を示す。】

【0022】

上記一般式(I)において、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属などが挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性などの点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。

E^1 及び E^2 は、それぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基($-N<$)、ホスフィン基($-P<$)、炭化水素基[$>CR-$ 、 $>C<$]及び珪素含有基[$>SiR-$ 、 $>Si<$]（但し、Rは水素又は炭素数1～20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である）の中から選ばれた配位子を示し、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成している。

また、 E^1 及び E^2 は互いに同一でも異なっていてもよい。

この E^1 及び E^2 としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

【0023】

また、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっていてもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。

該Xの具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスファイト基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のアシル基などが挙げられる。

一方、Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっていてもよく、他のYや E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよい。

該Yのルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げることができる。

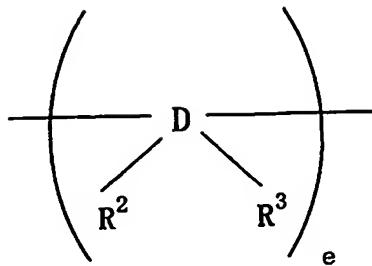
【0024】

次に、 A^1 及び A^2 は、二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1$ を示し、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。

このような架橋基としては、例えば、一般式

【0025】

【化2】



【0026】

(Dは炭素、ケイ素又はスズ、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なっていてもよく、又互いに結合して環構造を形成していてもよい。eは1～4の整数を示す。)

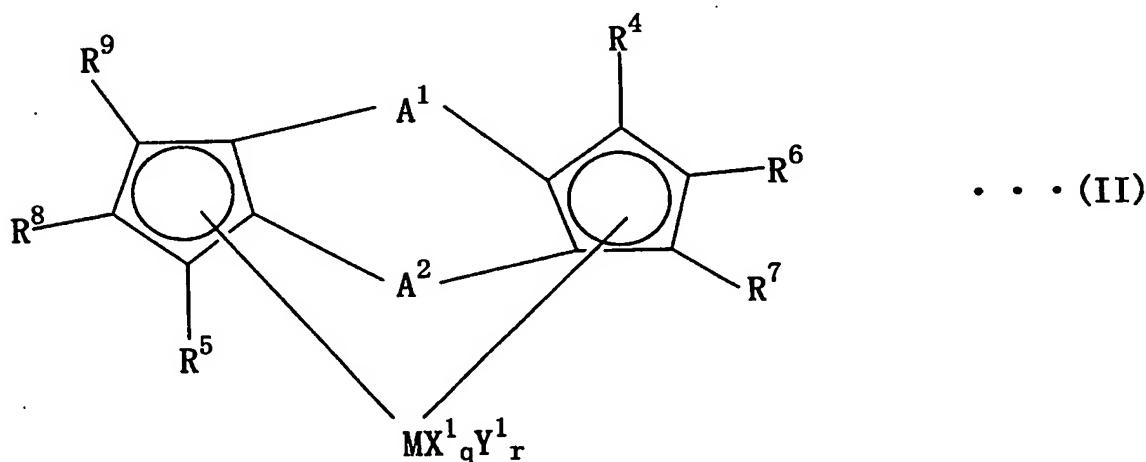
で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1, 2-シクロヘキシリレン基、ビニリデン基($CH_2=C=$)、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン基、ジフェニルジシリレン基などを挙げることができる。

これらの中で、エチレン基、イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である

- qは1～5の整数で[(Mの原子価)-2]を示し、rは0～3の整数を示す。
このような一般式(I)で表される遷移金属化合物の中では、一般式(II)

【0027】

【化3】



【0028】

で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式(II)において、M, A^1 , A^2 , q及びrは、一般式(I)と同じである。

X^1 はσ結合性の配位子を示し、 X^1 が複数ある場合、複数の X^1 は同じでも異なっていてもよく、他の X^1 又は Y^1 と架橋していてもよい。

この X^1 の具体例としては、一般式(I)のXの説明で例示したものと同じものを挙げることができる。

Y^1 はルイス塩基を示し、 Y^1 が複数ある場合、複数の Y^1 は同じでも異なっていてもよく、他の Y^1 又は X^1 と架橋していてもよい。

このY¹の具体例としては、一般式（I）のYの説明で例示したものと同じものを挙げることができる。

$R^4 \sim R^9$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。

また、 $R^4 \sim R^9$ は互いに同一でも異なっていてもよく、隣接する基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。

なかでも、 R^6 と R^7 は環を形成していること及び R^8 と R^9 は環を形成していることが好ましい。

R⁴及びR⁵としては、酸素、ハロゲン、珪素などのヘテロ原子を含有する基が重合活性が高くなり好ましい。

[0029]

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子間の架橋基にケイ素を含むものが好ましい。

一般式 (I) で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2' -エチレン)
2, 1' -エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチ
レン) (2, 1' -メチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2
' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニ
ウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(3-メチルイ
ンデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -
ビス(4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2,
1' -エチレン) -ビス(4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド,
(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(5, 6-ジメチルインデニル)
ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(4,
7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2
, 1' -エチレン) -ビス(4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1,
2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(3-メチル-4-イソプロピルインデ
ニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス
(5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2,
1' -イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1,
2' -メチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド,
(1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニ
ウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(イ
ンデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメ
チルシリレン) ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジ
メチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(3-n-ブチルインデニル) ジ
ルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン
) ビス(3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチ
ルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(3-トリメチルシリルメチルインデ
ニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチ
ルシリレン) ビス(3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチ
ルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(4, 5-ベンゾインデニル) ジルコ
ニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビ
ス(4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリ
レン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニ
ウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス
(4, 7-ジ-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチ
ルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(4-フェニルインデニル) ジルコニ
ウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス
(3-メチル-4-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジ

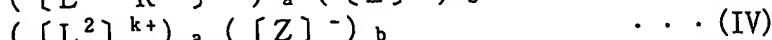
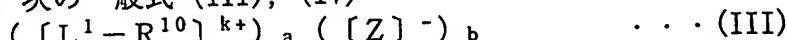
ルー5' - i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3-メチル-5 - i-プロピルシクロペンタジエニル) (3' - メチル-5' - i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン) (3-メチル-5 - i-プロピルシクロペンタジエニル) (3' - メチル-5' - i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3-メチル-5 - i-プロピルシクロペンタジエニル) (3' - メチル-5' - i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジフェニルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジイソプロピルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジイソプロピルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレンインデニル) (2, 2' - ジメチルシリレン-3 - トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジフェニルシリレンインデニル) (2, 2' - ジフェニルシリレン-3 - トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジフェニルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジフェニルシリレン) (2, 2' - ジフェニルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジフェニルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジフェニルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジイソプロピルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジフェニルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジフェニルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジイソプロピルシリレン) (2, 2' - ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジイソプロピルシリレン) (2, 2' - ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジイソプロピルシリレン) (2, 2' - ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げができるが、これらに限定されるものではない。

また、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよく、上記化合物において、(1, 1' -) (2, 2' -) が (1, 2' -) (2, 1' -) であってもよく、(1, 2' -) (2, 1' -) が (1, 1' -) (2, 2' -) であってもよい。

【0030】

次に、(B) 成分のうちの(B-1) 成分としては、上記(A) 成分の遷移金属化合物

と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式 (III), (IV)



(ただし、 L^2 は M^2 、 $R^{11}R^{12}M^3$ 、 $R^{13}C$ 又は $R^{14}M^3$ である。)
 [(III), (IV)式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^-$ 及び $[Z^2]^-$ 、ここで $[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオン、即ち $[M^1G^1G^2 \dots G^f]$ （ここで、 M^1 は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち2つ以上が環を形成してもよい。 f は〔(中心金属 M^1 の原子価)+1〕の整数を示す。）、 $[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数(pK_a)が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合せの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位してもよい。また、 R^{10} は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{13} は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{14} はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。 k は $[L^1 - R^{10}]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1～3の整数、 a は1以上の整数、 $b = (k \times a)$ である。 M^2 は、周期律表第1～3、11～13、17族元素を含むものであり、 M^3 は、周期律表第7～12族元素を示す。]
 で表されるものを好適に使用することができる。

[0 0 3 1]

ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N、N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー-*n*-ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、*p*-プロモ-*N*、N-ジメチルアニリン、*p*-ニトロ-*N*、N-ジメチルアミンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

[0032]

R^{10} の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができ、 R^{11} 、 R^{12} の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。

R¹³の具体例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基などを挙げることができ、R¹⁴の具体例としてはテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン、アリル、メタリルなどを挙げることができる。

また、 M^2 の具体例としては、Li, Na, K, Ag, Cu, Br, I, I_3 などを挙げることができ、 M^3 の具体例としては、Mn, Fe, Co, Ni, Znなどを挙げることができます。

[0033]

また、 $[Z^1]$ -、即ち $[M^1 G^1 G^2 \dots G^f]$ において、 M^1 の具体例としては B, A 1, Si, P, As, Sb など、好ましくは B 及び A 1 が挙げられる。

また、 G^1 、 $G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基

ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-オクチル基、n-エイコシル基、フェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-t-ブチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基としてp-フルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素などが挙げられる。

【0034】

また、非配位性のアニオン、即ちpKaが-10以下のブレンステッド酸单独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合せの共役塩基[Z²⁻]の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン(CF₃SO₃)⁻、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、過塩素酸アニオン(CIO₄)⁻、トリフルオロ酢酸アニオン(CF₃CO₂)⁻、ヘキサフルオロアンチモンアニオン(SbF₆)⁻、フルオロスルホン酸アニオン(FSO₃)⁻、クロロスルホン酸アニオン(ClSO₃)⁻、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン(FSO₃/SbF₅)⁻、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素(FSO₃/AsF₅)⁻、トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン(CF₃SO₃/SbF₅)⁻などを挙げることができる。

【0035】

このような(B-1)成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリー-*n*-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリー-*n*-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(トリー-*n*-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(4-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス[ビス(3,5-ジトリフルオロメチル)フェニル]硼酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(1,1'-ジメチルフェロセニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸

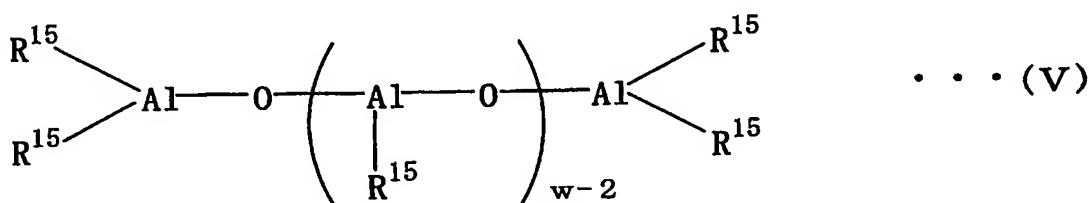
ルオロフェニル) 硼酸デカメチルフェロセニウム, テトラキス(ペントフルオロフェニル) 硼酸銀、テトラキス(ペントフルオロフェニル) 硼酸トリチル, テトラキス(ペントフルオロフェニル) 硼酸リチウム, テトラキス(ペントフルオロフェニル) 硼酸ナトリウム, テトラキス(ペントフルオロフェニル) 硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン, テトラフルオロ硼酸銀, ヘキサフルオロ磷酸銀, ヘキサフルオロ砒素酸銀, 過塩素酸銀, トリフォルオロ酢酸銀, トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる。

(B-1) は一種用いてもよく、又二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0036】

一方、(B-2) 成分のアルミノキサンとしては、一般式(V)

【化4】



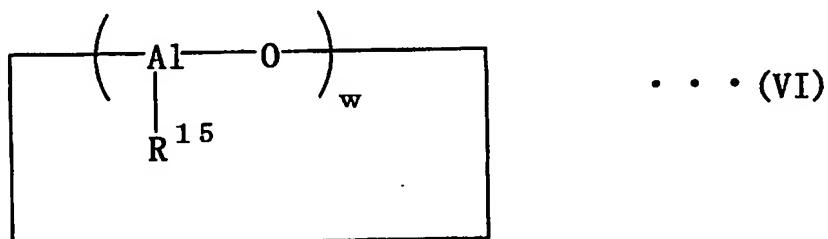
【0037】

(式中、 R^{15} は炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、wは平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。尚、各 R^{15} は同じでも異なっていてもよい。)

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式(VI)

【0038】

【化5】



【0039】

(式中、 R^{15} 及びwは前記一般式(V)におけるものと同じである。)
で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

【0040】

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させねばよい。

例えば、(a) 有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、(b) 重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、(c) 金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、(d) テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。

尚、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0041】

(A) 触媒成分と(B) 触媒成分との使用割合は、(B) 触媒成分として(B-1) 化出証特2004-3097875

合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましく、上記範囲にあれば、単位質量ポリマー当りの触媒コストがあまり高くならず、実用的である。

また、(B-2)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:10000、より好ましくは1:10~1:10000の範囲が望ましい。

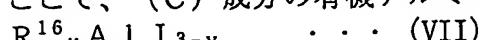
この範囲にあれば、単位質量ポリマー当りの触媒コストがあまり高くならず、実用的である。

また、触媒成分(B)としては(B-1), (B-2)を単独又は二種以上組み合わせて用いることもできる。

【0042】

また、本発明における高級 α -オレフィン重合体を製造する際の重合用触媒は、上記(A)成分及び(B)成分に加えて(C)成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式(VII)



[式中、 R^{16} は炭素数1~10のアルキル基、Jは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン原子を示し、vは1~3の整数である]で示される化合物が用いられる。

前記一般式(VII)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてよい。

【0043】

前記(A)触媒成分と(C)触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1:1~1:10000、より好ましくは1:5~1:2000、さらに好ましくは1:10ないし1:1000の範囲が望ましい。

該(C)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができると、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になると共に、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

本発明における高級 α -オレフィン重合体の製造においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。

該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

【0044】

本発明における高級 α -オレフィン重合体の重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。

重合条件については、重合温度は通常-100~250°C、好ましくは-50~200°C、より好ましくは0~130°Cである。

重合時間は通常5分~10時間、反応圧力は好ましくは常圧~20MPa(gauge)、さらに好ましくは常圧~10MPa(gauge)である。

【0045】

本発明における高級 α -オレフィン重合体の製造方法において、水素を添加すると重合活性が向上するので好ましい。

水素を用いる場合は、通常、常圧~5MPa(gauge)、好ましくは常圧~3MP

a (gauge)、さらに好ましくは常圧～2 MPa (gauge) である。
 重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキサメチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。
 これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。
 また、 α -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。
 尚、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

【0046】

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。
 予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。
 予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えば、エチレン、炭素数3～20のオレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げることができるが、該重合において用いる高級 α -オレフィン又はオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。

【0047】

予備重合温度は、通常−20～200°C、好ましくは−10～130°C、より好ましくは0～80°Cである。

予備重合においては、溶媒として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマーなどを用いることができる。

これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。

また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 [η] (135°Cデカリ中で測定) が0.1デシリットル/g以上、触媒中の遷移金属成分1ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が1～10000g、特に10～1000gとなるように条件を調整することが望ましい。

また、重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。

窒素などの不活性ガスを存在させても良い。

【0048】

本発明においては、前記高級 α -オレフィン重合体を得た後、極性化合物又はハロゲン化合物を導入して反応させる。

以下、極性化合物の導入について説明する。

本発明において、極性化合物の導入とは、例えば、酸変性のことであり、酸変性は、ポリオレフィンを一般的に変性する手法が本発明においても適用でき、ラジカル開始剤(分離剤)と有機酸を用いて行なうことができる。

前記有機酸としては、特に制限はなく、例えば、不飽和カルボン酸やその誘導体を用いることができる。この不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、ソルビン酸、メサコン酸、アンゲリカ酸などが挙げられる。また、その誘導体としては、酸無水物、エステル、アミド、イミド、金属塩などがあり、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、マレイン酸モノエチルエステル、アクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイミド、N-ブチルマレイミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウムなどを挙げることができ、無水マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステルが好ましく、無水マレイン酸がさらに好ましい。また、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0049】

前記ラジカル開始剤としては特に制限はなく、従来公知のラジカル開始剤、例えば各種

有機過酸化物や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ系化合物等の中から、適宜選択して用いることができるが、これらの中で、有機過酸化物が好適である。

【0050】

この有機過酸化物としては、例えば、ジベンゾイルパーオキシド、ジ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジデカノイルパーオキシド、ジ(2, 4-ジクロロベンゾイル)パーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、t-オクチルヒドロパーオキシド、キュメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類、ジ-t-オクチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ヒドロパーオキシド-2, 5-ジ(t-オクチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-オクチルパーオキシ)ヘキシン-3, α, α'-ビス(t-オクチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類、1, 1-ビス-t-オクチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(t-オクチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール類、t-オクチルパーオキシオクトエート、t-オクチルパーオキシピバレート、t-オクチルパーオキシネオデカノエート、t-オクチルパーオキシベンゾエートなどのアルキルパーエステル類、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-オクチルパーオキシジカーボネート、t-オクチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどのパーオキシカーボネート類などが挙げられる。これらの中ではジアルキルパーオキシド類が好ましい。また、これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0051】

前記有機酸及びラジカル開始剤の使用量としては特に制限はなく、目的とするオレフィン重合体の所望物性に応じて適宜選定され、使用するオレフィン重合体100重量部に対し、有機酸は通常0.1～50重量部、好ましくは0.1～30重量部の範囲で用いられ、ラジカル開始剤は通常0.01～10重量部、好ましくは0.01～5重量部の範囲で用いられる。

酸処理方法としては特に制限はないが、例えばオレフィン重合体と、前記の有機酸及びラジカル開始剤とを、ロールミル、バンバリーミキサー、押出機などを用いて、100～300℃程度の温度で溶融混練して反応させる方法、又はブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエンなどの炭化水素系溶剤、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶剤や、液化α-オレフィンなどの適当な有機溶剤中において、-50～300℃程度の温度で反応させる方法を用いることができる。

得られた極性基含有高級オレフィン重合体は、公知の方法により、ペレット化して使用することが可能である。また、トルエン、シクロヘキサン、1, 1, 2-トリクロロエタン等、適当な有機溶剤に溶解させて出荷することも可能である。また、得られた極性基含有高級オレフィン重合体は、同じ分子量をもつポリプロピレンやポリエチレンに比べ低い粘度を示す。

【0052】

次に、ハロゲン化合物の導入について説明する。

前記ハロゲン化合物は、ハロゲン及びハロゲン含有化合物を示し、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、塩素が好ましい。

以下、ハロゲンをハロゲンガスとして導入してハロゲン化する方法について説明する。

前述の方法により得られた高級α-オレフィン重合体と炭化水素系溶媒とは相溶性があり、加熱溶融すると任意の割合で混ざり均一な液体状態となる。利用できる炭化水素溶媒は、沸点が50℃以上であり、室温で液体であれば特に制限はなく、一般的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンなどが用いられる。

【0053】

前記高級 α -オレフィン重合体の炭化水素溶媒中濃度は、5重量%～70重量%であると、着色が起こらず工業的生産にも有利であり好ましい。また両者の混合物の粘度はハロゲン化を行う温度において、3000cps以下であると、局所的にハロゲン化反応が激しく進むことがなく樹脂が炭化しないため好ましい。粘度を3000cps以下にするには、ポリオレフィンと炭化水素の割合を変えるか温度を変えることで調整できる。

ハロゲン化により導入するハロゲン原子の量は前記高級 α -オレフィン重合体に対して、5～70重量%であるとハロゲン化の効率が良いため好ましい。一般にポリオレフィンは、ハロゲン原子を導入するにつれポリマーの結晶構造が崩れ有機溶剤に溶けやすくなる。

【0054】

ハロゲン化反応を行う装置は、攪拌機、塩素吹き込み口、副生する廃ガス処理装置、熱用ジャケットを備えた内面をグラスライニングした反応タンクで行うことができる。必要により紫外線ランプをタンク内部に取り付ける。攪拌は強力に行えるようにするのが反応を均一に進める上で望ましい。ハロゲンガスは反応タンクの底部から吹き込む構造にするのが反応効率を高めるためには好ましい。

ハロゲンガスを吹き込んでハロゲン化を行うとき、紫外線の照射や、有機過酸化物、アゾ化合物等のラジカル開始剤を触媒（分解剤）として使用すると反応が効率よく進み好ましいが、これらを使わなくてもハロゲン化反応は進行する。ハロゲンガスは直接吹き込んでハロゲン化してもよいが、窒素等の不活性気体や塩化水素ガスで希釈して行うこともできる。この場合、反応のコントロールが容易になることや、反応熱により系の温度が上昇することを防ぐことができるという利点がある。

【0055】

ハロゲン化反応の温度は混合物が液体状態を保持できる温度であれば特に限定されず、高温ではハロゲン化反応と同時に脱ハロゲン化反応も起こり易く着色することがあるので、なるべく低い温度で反応させるほうが好ましく、反応速度が遅くなることがなく、得られるハロゲン化物に着色を生じさせないため、30～140℃の温度範囲が好ましい。

ハロゲン化反応後、生成物は減圧下、または、加熱下、炭化水素溶剤を除去することで回収することができる。また、必要に応じて、適当な濃度に調製した後、そのまま製品として出荷することもできる。

【0056】

次に、ハロゲンをハロゲン含有化合物として導入してハロゲン化する方法について説明する。

このハロゲン含有化合物としては、例えば、 SO_2Cl_2 、 SOCl_2 、 AlCl_3 、エチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、 TiCl_4 、 MgCl_2 、エチルマグネシウムクロライドなどが挙げられる。

反応溶剤としては、炭化水素系溶剤、芳香族系溶剤、ハロゲン含有溶剤などを用いることができ、例えば、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、トルエン、キシレン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 1, 2-トリクロロエチレン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼンなどが挙げられる。この溶剤は、2種以上混合して用いることもできる。2種以上混合する場合、そのうち1種類の溶剤がハロゲン含有溶剤であることが好ましい。

【0057】

前記ハロゲン含有化合物と前記高級 α -オレフィン重合体の比率は、所望するハロゲン化率により異なるが、一般に高級 α -オレフィン重合体100重量部に対して0.1～100重量部のハロゲン含有化合物であれば、十分な効果が得られ反応後の精製も容易である。

反応における前記高級 α -オレフィン重合体の濃度は、1重量%～70重量%であると生産性が良好で、均一溶解が容易で、溶液粘度が上昇することなく安定的な製造が可能なので工業的に望ましい。

反応温度は、室温以上200度以下が望ましいが、原料ポリマーが均一に溶解すれば、

この範囲に特に限定されるものではない。

反応後は、生成混合物を適当な溶剤、水、メタノール、エタノールなどに沈殿させて精製することができる。この場合、溶剤を減圧下、あるいは加熱下、適当に濃縮、留去した後、精製してもよい。

【0058】

以上のハロゲンガス又はハロゲン含有化合物によりハロゲン化した極性基含有高級オレフィン重合体は固体状態で得られ、公知の方法によりペレット化してあるいはトルエン、キシレン、シクロヘキサンのような有機溶剤に溶解させて製品とする。この場合も前記酸変性した極性基含有高級オレフィン重合体と同様に、同じ分子量をもつポリプロピレンやポリエチレンに比べ低い粘度を示す。

【実施例】

【0059】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

先ず、製造例及び実施例における物性の評価方法について説明する。

(a) 広角X線散乱強度分布

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(b) ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n)

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(c) DSC測定

示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、DSC-7）を用い、試料10mgを窒素雰囲気下190℃で5分間保持した後、-10℃まで、5℃/分で降温させ、-10℃で5分間保持後、190℃まで10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱量（ ΔH ）カーブから観測されるピークのピーカップの融点（Tm）を測定した。

(d) 半値幅 (Wm)

明細書本文中に記載した方法により測定した。

【0060】

(e) 極性基含有量

(e-1) 酸変性量

酸変性量は、変性する前の高級α-オレフィン重合体と有機酸とのブレンド物を0.1mmのスペーサーを用いてプレスしIRを測定し、特徴的なカルボニル（1600～1900cm⁻¹）の吸収量と有機酸の仕込量とから検量線を作成し、酸変性体のプレス板のIR測定を行い、変性率を決定し、酸変性量を算出した。

IR測定機器：日本分光株式会社製 FT/IR-5300

(e-2) ハロゲン含有量

ハロゲン化した高級α-オレフィン重合体をヘキサン中に加熱溶解し、これにポリエチレンパウダーを添加した。ヘキサンを留去後、残ポリマーを真空乾燥した。これを160℃にて熱プレスし、蛍光X線を用いてハロゲン量を定量した。

(f) 重合体濃度10～20重量%にて30℃のアセトン/ヘプタン（30/50（体積比））への溶解性

製造例又は実施例で得られた重合体5gにアセトン/n-ヘプタン混合溶媒40ミリリットルを加え、30℃での溶液の状態を観測して、溶解性を以下の基準で評価した。

◎：完全に溶解して溶液は透明

○：わずかに白く濁るが、99重量%以上溶解している

△：白く濁るが、不溶物は沈殿しない

×：溶解しないか又は二液に分離する

(g) ぬれ張力試験

プラスチックフィルム表面の、インク、コーティング又は接着剤などを保持する能力の尺度となるぬれ張力を評価した。プラスチックフィルム表面のぬれ張力が増加すると、インク、コーティング又は接着剤などの保持能力が向上することが経験的に知られている。

評価は、JIS K 6768に規定されている「プラスチックーフィルム及びシート—ぬれ張力試験方法」に従い実施した。

試料となる重合体をテフロンシート（テフロンは商標）で挟み、0.3mmのスペーサーを用いて230℃でプレスして、評価用フィルムを作製した。フィルムは室温で8時間以上放置した。

試験用混合液として、和光純薬工業（株）製のぬれ張力試験用混合液を用い、綿棒に混合液を含ませてフィルムに塗布し、2秒経過した時点で液膜が破れを生じないで、元の状態を維持しているときを「ぬれている」と判定した。

表面張力が小さい試験用混合液から順次試験を行ない、「ぬれている」と判定された最大の混合液の表面張力をフィルムのぬれ張力とした。

【0061】

製造例1 ((1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ピス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの調製)
シュレンク瓶に(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) 一ビス(インデン) のリチウム塩の3.0g (6.97ミリモル) をTHF(テトラヒドロフラン) 50ミリリットルに溶解し-78℃に冷却する。ヨードメチルトリメチルシラン2.1ミリリットル (14.2ミリモル) をゆっくりと滴下し室温で12時間攪拌した。溶媒を留ミリリットルを加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。分液後、去しエーテル50ミリリットルを加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ピス(3-トリメチルシリルメチルインデン) を3.04g (5.88ミリモル)を得た(収率84%)。

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) 一ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン) を3.04g (5.88ミリモル) とエーテル50ミリリットルを入れる。-78℃に冷却し-n-BuLiのヘキサン溶液(1.54M、7.6ミリリットル(1.7ミリモル))を滴下した。室温に上げ12時間攪拌後、エーテルを留去した。得られた固体をヘキサン40ミリリットルで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として3.06g (5.07ミリモル)を得た(収率73%)。

¹H-NMR (90MHz、THF-d₈)による測定の結果は、δ 0.04 (s, 1H、トリメチルシリル) ; 0.48 (s, 12H、ジメチルシリレン) ; 1.10 (t, 6H、メチル) ; 2.59 (s, 4H、メチレン) ; 3.38 (q, 4H、メチレン) , 6.2-7.7 (m, 8H, Ar-H) であった。

窒素気流下で得られたリチウム塩をトルエン50ミリリットルに溶解した。-78℃に冷却し、ここへ予め-78℃に冷却した四塩化ジルコニウム1.2g (5.1ミリモル) のトルエン(20ミリリットル)懸濁液を滴下した。滴下後、室温で6時間攪拌した。その反応溶液の溶媒を留去した。得られた残渣をジクロロメタンにより再結晶化することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ピス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを0.9g (1.33ミリモル)を得た(収率26%)。

¹H-NMR (90MHz、CDCl₃)による測定の結果は、δ 0.0 (s, 18H、トリメチルシリル) ; 1.02, 1.12 (s, 12H, ジメチルシリレン) ; 2.51 (dd, 4H, メチレン) ; 7.1-7.6 (m, 8H, Ar-H) であった。

【0062】

製造例2 (ポリオクタデセンの調製)

加熱乾燥した10リットルオートクレープに、オクタデセン3リットル、ヘプタン3リットル、トリイソブチルアルミニウム5ミリモル、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ピス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを20マイクロモル、ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート40マイクロモルを加え、さらに水素0.1MPa導入し、重合温度60℃にて420分間重合した。重合反応終了後、反応物をアセトンにて沈殿させた後、加熱

、減圧下、乾燥処理することにより、高級- α オレフィン重合体であるポリオクタデセンを1895g得た。

得られた、重合体の物性を上記の方法にて評価した結果を以下に示す。

X1: 21.2°

X1強度比: 100%

Mw (GPC) : 95000

Mw/Mn : 1.7

ΔH : 80J/g

Tm: 42°C

Wm (DSCピーク半値幅温度) : 3.1°C

【0063】

製造例3（ポリC₂₀₋₂₄の調製）

加熱乾燥した10リットルオートクレープに、出光石油化学（株）製「リニアレン2024」2.8kg、ヘプタン4リットル、トリイソブチルアルミニウム5ミリモル、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを20マイクロモル、ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート40マイクロモルを加え、さらに水素0.1MPa導入し、重合温度60°Cにて480分間重合した。重合反応終了後、反応物をアセトンにて沈殿させた後、加熱、減圧下、乾燥処理することにより、高級- α オレフィン重合体であるポリC₂₀₋₂₄を1500g得た。

得られた、重合体の物性を上記の方法にて評価した結果を以下に示す。

X1: 21.3°

X1強度比: 100%

Mw (GPC) : 48000

Mw/Mn : 1.6

ΔH : 82J/g

Tm: 49°C

Wm (DSCピーク半値幅温度) : 2.3°C

【0064】

実施例1

製造例2で得られたポリオクタデセン30gを100ミリリットル攪拌翼付セパラブル三つ口フラスコに入れ、160°Cに昇温した後、過酸化ジ- t -ブチル0.19ml、無水マレイン酸0.4gを添加した。

約30分攪拌後、ステンレスバットに投入し、放冷後、極性基含有高級オレフィン重合体である酸変性ポリオクタデセン30gを得た。

次に、前記酸変性ポリオクタデセンを用いてプレス成形し、得られた成形体について、上記の方法でMw及びMw/Mn、ぬれ張力試験（表面張力の測定）、酸変性量の測定を実施した。それらの結果を表1に示す。

【0065】

実施例2

実施例1において、ポリオクタデセン30gの代わりに、製造例3で得られたポリC₂₀₋₂₄30gを用いた以外は同様にして酸変性ポリC₂₀₋₂₄30gを得た。

次に、前記酸変性ポリC₂₀₋₂₄を用いてプレス成形し、得られた成形体について、上記の方法でMw及びMw/Mn、ぬれ張力試験、酸変性量の測定を実施した。それらの結果を表1に示す。

【0066】

実施例3

実施例1において、無水マレイン酸0.4gの代わりに、アクリル酸15gを用いた以外は同様に反応、回収後、100°Cにて真空乾燥を行い、酸変性ポリオクタデセン40gを得た。

次に、前記酸変性ポリオクタデセンを用いてプレス成形し、得られた成形体について、上記の方法でM_w及びM_w/M_n、ぬれ張力試験、酸変性量の測定を実施した。それらの結果を表1に示す。

【0067】

比較例1

製造例2で得られたポリオクタデセンを改質せずに、そのまま用いてプレス成形し、得られた成形体について、上記の方法でぬれ張力試験、酸変性量の測定を実施した。それらの結果を表1に示す。

比較例2

製造例3で得られたポリC₂₀₋₂₄を改質せずに、そのまま用いてプレス成形し、得られた成形体について、上記の方法でぬれ張力試験、酸変性量の測定を実施した。それらの結果を表1に示す。また、アセトン/ヘプタンへの溶解性の評価結果を表2に示す。

【0068】

実施例4

窒素置換した200ミリリットルフラスコに製造例2で調製したポリオクタデセン5gを入れ、これに窒素バーリングで脱水した1, 1, 1-トリクロロエタン50ミリリットルを加え、還流下溶解させた。これにスルフニルクロライド1.0ミリリットル、アゾビルを順に滴下した。2時間攪拌した後、反応物をメタノール中に注ぎ込み、沈殿物を回収、乾燥させて塩素化ポリオクタデセン4gを得た。

次に、前記塩素化ポリオクタデセンを用いてプレス成形し、得られた成形体について、上記の方法でぬれ張力試験を行ったところ330μN/cm、塩素含有量は5重量%、重量平均分子量(M_w)は50000、M_w/M_nは1.8であった。また、アセトン/ヘプタンへの溶解性の評価結果を表2に示す。

【0069】

【表1】

表 1

	重量平均分子量	分子量分布	酸変性量 (重量%)	表面張力 (μN/cm)
	M _w	M _w /M _n		
実施例1	93000	1.8	0.20	350
実施例2	49000	1.7	0.18	350
実施例3	71000	2.1	25.30	350
比較例1	95000	1.7	-	330
比較例2	48000	1.6	-	330

【0070】

【表2】

表 2

	アセトン/ヘプタン(体積比)	
	20/50	30/50
実施例4	◎	◎
比較例2	◎	×

【産業上の利用可能性】

【0071】

以上詳細に説明したように、本発明の製造方法により得られた極性基含有高級オレフィン重合体は、極性が高いため、高い相溶性、混合性、接着性を有している。このため、本

発明の極性基含有高級オレフィン重合体は、樹脂改質剤、塗料成分、インキ成分、接着剤成分、プライマー成分、潤滑油成分、蓄熱剤成分、高性能ワックス等に使用する材料として好適である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高級オレフィン重合体の相溶性、混合性、接着性を向上させた極性基含有高級オレフィン重合体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 炭素数10以上の高級 α -オレフィン一種以上を、又は炭素数10以上の高級 α -オレフィン一種以上と他のオレフィン一種以上とを重合して得られ、下記(1)及び(2)を満足する高級 α -オレフィン重合体に、極性化合物又はハロゲン化合物を導入して反応させることにより得られる極性基含有高級オレフィン重合体、並びに、下記(1)及び(2)を満足する高級 α -オレフィン重合体を得た後、極性化合物又はハロゲン化合物を導入して反応させる極性基含有高級オレフィン重合体の製造方法である。

(1) 炭素数10以上の高級 α -オレフィン単位含有量が50モル%以上

(2) 広角X線散乱強度分布における、 $15\text{deg} < 2\theta < 30\text{deg}$ に観測される側鎖結晶化に由来する、单一のピークX1が観測される

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【提出日】 平成16年 9月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003-350281
【承継人】
 【識別番号】 000183646
 【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【提出物件の目録】
 【物件名】 承継人であることを証明する書面 1
 【援用の表示】 特許第1873629号
 【物件名】 被承継人の住所を証明する書面 2
 【援用の表示】 特許第1873629号
 【包括委任状番号】 0000937

特願 2003-350281

出願人履歴情報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日 2000年 6月30日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都墨田区横網一丁目6番1号
氏 名 出光石油化学株式会社

特願 2003-350281

出願人履歴情報

識別番号 [000183646]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
氏名 出光興産株式会社